

⑤

Int. Cl. 2:

**C08 G 18/10**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 G 18/38

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 25 58 653 A1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 25 58 653**

⑫

Aktenzeichen: P 25 58 653.2

⑬

Anmeldetag: 30. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 8. 7. 76

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

2. 1. 75 USA 538153

⑮

Bezeichnung:

Silanolhaltige Urethandispersionen

⑰

Anmelder:

Minnesota Mining and Manufacturing Co., Saint Paul, Minn. (V.St.A.)

⑱

Vertreter:

Ruschke, H., Dr.-Ing.; Ruschke, O., Dipl.-Ing.; Ruschke, H.E., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

⑲

Erfinder:

Chang, Joe Hungs-Shing, St. Paul, Minn. (V.St.A.)

**DT 25 58 653 A1**

2558653

**1 BERLIN 33**  
Augusta-Viktoria-Strasse 65  
Pat.-Anw. Dr. Ing. Ruschke  
Pat.-Anw. Dipl.-Ing.  
Otto Ruschke  
Telefon: 639 / 8 28 38 85  
              8 28 44 81  
Telegraphen-Adressen:  
Quadratur Berlin  
**TELEX: 183786**

- 1 -  
**Dr. RUSCHKE & PARTNER**  
**PATENTANWÄLTE**  
**BERLIN - MÜNCHEN**

**8 MÜNCHEN 80**  
Pienzenbergstrasse 2  
Pat.-Anw. Dipl.-Ing.  
Hans E. Ruschke  
Telefon: 089 / 58 03 24  
              58 22 88  
              089 / 8 40 26 08  
Telegraphen-Adressen:  
Quadratur München  
**TELEX: 522767**

in 3655

**Minnesota Mining and Manufacturing Company,**  
**Saint Paul, Minnesota, U.S.A.**

---

**Silanolhaltige Urethandispersionen**

---

Die Erfindung bezieht sich auf wässrige Dispersionen von Poly (urethanharnstoff) mit hydrolysierbaren oder hydrolysierten Silylendgruppen und mit löslichmachenden oder emulgierenden Gruppen, insbesondere Carboxylgruppen. Die Erfindung bezieht sich außerdem auf aus solchen Dispersionen gebildete Filme und auf Materialien und Oberflächen, wie z.B. Leder, gewebte und nichtgewebte Bahnen, Glas, Glasfasern, Holz, Aluminium usw., die mit solchen Dispersionen beschichtet oder mit daraus hergestellten Filmen überzogen sind.

Die polare Natur der dispergierten Polymerisate, die auf die ionischen Seitengruppen und die Silylendgruppen zurückzuführen ist, machen die Latices zur Bildung stark pigmentierter Dispersionen geeignet. Die Pigmentteilchen können metallisch (wie z.B.

609828/0884

aus Zink, Aluminium) oder nichtmetallisch (z.B. aus Oxiden, Silikaten, Kohlenstoff) sein. Die Dispersionen können auf viele poröse oder nichtporöse, organische oder anorganische, flexible oder starre Substrate aufgetragen werden und ergeben nach dem Härten Gegenstände mit hartesten, abriebfesten und zähen Überzügen. Die Filme können Überzüge mit anderen Funktionen oder bindende Überzüge ergeben, z.B. bei Magnetbändern für audiovisuelle Zwecke auf einem Polyesterfilm mit Eisenoxid oder Chromoxid als Pigmente und als elektrisch leitende Überzüge zum Aufzeichnen bzw. Abbilden mit Zinnoxid als Pigment auf einem zelluloseartigen Film. Die gehärteten Filme können besonders, wenn sie unpigmentiert oder wenig pigmentiert sind, als Verbindungsschicht, Unterschicht, Grundierschicht oder als Klebstoffschicht, insbesondere für nichtporöse Substrate, wie z.B. Polyesterfilme, Polyimidfilme oder Metallfolien, wirken.

Es ist bekannt, Substrate, wie z.B. Leder, mit Urethanen, im allgemeinen Polyurethanen, zu behandeln. Polymerisate werden im allgemeinen entweder unverdünnt (ohne Lösungsmittel) oder unter Verwendung einer Lösungsmittellösung als Einkomponenten- oder Zweikomponentensysteme aufgebracht. Häufig werden Polymerisate mit Isocyanatendgruppen benutzt, so daß das Material an das Leder "chemisch gebunden" werden kann.

Die Verwendung von Lösungsmitteln führt zu Umweltverunreinigungs-, Toxizitäts-, Entflammbarkeits-, Kostenproblemen und dergleichen. In der Praxis kann das Lösungsmittel wegen der

relativ hohen Viskosität der Polymerisate und der Kontroll- bzw. Einstellschwierigkeit nur begrenzt weggelassen werden. Obwohl die Verwendung von wäßrigen Dispersionen oder Latices von Zeit zu Zeit in der Literatur beschrieben worden ist, haben die Instabilität der meisten dieser Latices gegenüber einer mechanischen Einwirkung, die beim Aufbringen des Materials auf das Substrat angewendet werden muß, und die im allgemeinen unbefriedigende Natur des dabei erhaltenen Überzugs eine industrielle Nutzung verzögert oder verhindert.

In früheren Patentschriften sind Polyurethanmaterialien beschrieben, die gegenüber Wasser unstabil sind und im allgemeinen von einem Kontakt mit Wasser bis nach dem Aufbringen auf die zu behandelnde Oberfläche ferngehalten werden. So beschreibt die US-Patentschrift 3 179 713 das Behandeln insbesondere von Leder mit Polysiloxanen, die Isocyanatreste als Endgruppen enthalten. Derartige Materialien mußten aus einem Lösungsmittel aufgetragen und vor dem Aufbringen auf das Leder vor Feuchtigkeit geschützt werden.

Eine Klasse von silylgruppenhaltigen Polymerisaten, die durch Feuchtigkeit gehärtet werden, ist in der US-Patentschrift 3 632 557 (Brode u.a.) beschrieben. Eine Polyurethandichtmasse, die Alkoxysilylendgruppen enthält und durch Feuchtigkeit härtet, ist in der US-Patentschrift 3 627 722 (Seiter) beschrieben.

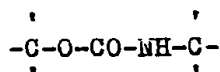
Latexpolymerisate, die durch frei-radikalische Polymerisation

gebildete Vinyladditionspolymerisate sind und Vinyl, hydrolysierbares Silan (vinyl hydrolyzable silane), einen Ester aus der aus Acrylsäure-, Maleinsäure- und Fumarsäureester bestehenden Gruppe und/oder Vinylacetat enthalten, sind in der US-Patentschrift 3 814 716 (Kowalski u.a.) beschrieben. Diese Polymerisate werden in Wasser unter Verwendung anionischer oder nichtionischer grenzflächenaktiver Mittel dispergiert und sollen zur Bildung haltbarer Überzüge auf verschiedenen Substraten, die im allgemeinen starr sind, geeignet sein.

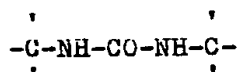
Es ist erwünscht, die Vorteile siliciumhaltiger Gruppen, insbesondere die Härthbarkeit, bei einem Polyurethanmaterial haben zu können, das gegenüber Wasser unempfindlich ist. Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Polyurethan und Silylgruppen enthaltendes härthbares Material zur Verfügung zu stellen, das vor dem Aufbringen gegenüber Feuchtigkeit unempfindlich ist und bei dem die Verwendung von kostspieligen und zu Umweltverschmutzungen führenden Lösungsmitteln zum Aufbringen eingeschränkt ist. Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, silylgruppenhaltige Polyurethane zur Verfügung zu stellen, die filmbildend sind. Schließlich soll die Erfindung Polyurethanlatices schaffen, die gegenüber Scherkräften beständig sind.

Zur Lösung dieser Aufgaben schlägt die Erfindung eine wäßrige Dispersion von Poly(urethanharnstoff) vor, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Poly(urethanharnstoff) ein Poly (urethan-

harnstoff)-"Rückgrat" hat, das eingestreut gebundene wasserlöslichmachende isonische Seitengruppen an dem "Rückgrat" und miteinander reaktionsfähige Silylendgruppen enthält. Die  $-\text{SiY}_3$ -gruppenhaltigen Poly(urethanharnstoff)verbindungen in wäßriger Dispersion sind als filmbildende Materialien und Überzugsmaterialien geeignet. Der Ausdruck Poly(urethanharnstoff) oder manchmal Polyurethanpolyharnstoff bezieht sich auf ein polymeres Material, dessen "Rückgrat" mehrere Urethanbindungsgruppen



enthält und ausserdem eine oder mehrere Harnstoffbindungsgruppen



enthalten kann.

Wäßrige Poly(urethanharnstoff)dispersionen der Erfindung sind, wie festgestellt worden ist, gegenüber Scherkräften beständig, haben eine erhöhte chemische und mechanische Beständigkeit und relativ niedrige Viskositäten auch bei hohen Polymerisationskonzentrationen. Aus diesen Dispersionen gebildete Filme sind nicht mit den Problemen verbunden, die durch das Vorhandensein grenzflächenaktiver Stoffe gegeben sind und bei Filmen anzutreffen sind, die aus üblichen von außen emulgierten bzw. "fremdemulgierten" Dispersionen gebildet worden sind.

Ein besonders bequemes Verfahren zur Herstellung von  $-\text{SiY}_3$ -gruppenhaltigen Poly(urethanharnstoff)verbindungen in wäßriger

Dispersion oder Latexform besteht in dem Dispergieren geeigneter Zwischenreaktionsproduktgemische, die Isocyanatzwischenprodukte enthalten, in denen schließlich  $Y_3Si-$  (oder  $-SiY_3-$ ) Endgruppen an einen kleinen vorbestimmten Teil von Isocyanatgruppen gebunden sind, und zwar unter Verwendung von  $X_3Si-$  Silanen, worin  $X_3Si-$  eine funktionelle Silylgruppe ist, die drei hydrolysierbare Substituenten X, wie z.B. H, Alkoxy, Acyloxy, Halogen, Amino und dergl., enthält, wobei vorzugsweise die hydrolysierbaren Substituenten Alkoxy oder Acyloxy sind und die funktionelle Silylgruppe  $X'_3Si-$  ist. Y ist eine labile Gruppe, eine der hydrolysierbaren Gruppen X oder kann die nichthydrolysierbare OH-Gruppe sein. Vorzugsweise ist die labile Gruppe Y' in der Gruppe  $Y'_3Si-$ , worin Y' Acyloxy oder  $-OQ$  ist, worin Q Wasserstoff oder niedrigeres Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Ein anderer vorbestimmter kleiner Teil der Isocyanatgruppen wird mit einer "wasserlöslichmachenden" Verbindung umgesetzt, die außer der löslichmachenden Gruppe zwei mit Isocyanat reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält, um innerlich emulgierende bzw. "selbstemulgierende" Gruppen zu schaffen und dadurch dem Polymerisat selbstemulgierende Eigenschaften zu verleihen. Geeignete löslichmachende Gruppen sind solche, die in Wasser ionisieren, wie z.B. Carboxyl, Sulfat, Phosphonat, Ammonium, einschließlich quaternärem Ammonium, und dergleichen. Bevorzugte mit Isocyanat reaktionsfähige Wasserstoffatome sind solche, die leicht mit einer Isocyanatgruppe bei oder unter etwa  $75^{\circ}C$  reagieren, wie z.B. die Wasser-

stoffatome von aliphatischem Hydroxyl, aliphatischem Mercapto und aliphatischen oder aromatischen Aminogruppen. Wasserstoffatome, die langsam reagieren, wie z.B. die "sauren" Wasserstoffatome in Amidogruppen, und solche, die thermolabile Isocyanataddukte bilden, wie z.B. aromatische Hydroxylwasserstoffatome, fallen nicht darunter.

Entweder vor oder nach der Umsetzung mit  $X_3Si$ -Silan und mit "wasserlöslicher" oder ohne "wasserlösliche" Verbindung werden die zurückgebliebenen Isocyanatgruppen teilweise oder vollständig mit einer Verbindung, die mehr als eine mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppe enthält, oder mit mehreren derartigen Verbindungen umgesetzt. Bei einem zur Zeit bevorzugten Verfahren wird eine Umsetzung mit einem Polyoxyalkylenglykol mit einem großen Teil der Isocyanatgruppen vor der Umsetzung mit  $X_3Si$ -Silan und wasserlöslicher Verbindung durchgeführt und anschließend das erhaltene Vorpolymerisatgemisch mit Wasser unter Bildung vieler kettenverlängernder Harnstoffbindungsgruppen umgesetzt. Mindestens ein Teil der hydrolysierbaren X-Gruppen wird wahrscheinlich während des Emulgierens zu -OH-Gruppen hydrolysiert.

In der US-Patentschrift 3 680 924 (Herman u.a.) ist angegeben, daß Diolsäuren in Polyurethanmaterialien enthalten sein können. Die Zwischenprodukte werden in Gegenwart von tertiären Aminen emulgiert, und zu den härtbaren Klebstoffen werden Verdickungsmittel gegeben.



Ein zur Zeit bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Materialien der Erfindung enthält (1) das Umsetzen von polymerem Polyol mit stöchiometrisch überschüssigem Polyisocyanat zu einem Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen, (2) das Umsetzen des Vorpolymerisats mit geringeren als stöchiometrischen Anteilen von mit Isocyanat reaktionsfähigen  $X_3Si$ -Verbindung und wasserlöslichmachender Verbindung und (3) schließlich ein Vermischen des erhaltenen isocyanathaltigen Vorpolymerisats mit Wasser unter Bewegen des Gemischs unter Bildung einer stabilen Dispersion von Poly(urethanharnstoff) mit Silanolendgruppen, d.h. mit  $Y_3Si$ -Endgruppen. Alternative Verfahren enthalten die gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Umsetzung/<sup>von</sup>Diisocyanat in mindestens doppeltem stöchiometrischem Überschuß mit einer mit Isocyanat reaktionsfähigen  $X_3Si$ -Verbindung und mit einer mit Isocyanat reaktionsfähigen ionischen wasserlöslichmachenden Verbindung. Gesondert umgesetzte Materialien können dann vereinigt werden, oder das  $X_3Si$ -haltige Material wird allein benutzt, und eines dieser Materialien oder das durch nachfolgende Umsetzungen hergestellte Material mit Isocyanatendgruppen wird dann mit Diol, das in größerer oder kleinerer Menge als der stöchiometrischen vorliegt, umgesetzt, und das erhaltene Reaktionsgemisch wird in Wasser emulgiert. Vorzugsweise wird die Umsetzung mit nicht mehr als der stöchiometrischen Menge vorgenommen, so daß das emulgierte Polymerisat an jedem Ende  $Y_3Si$ -Gruppen hat. Die "Rückgrat"-Kette enthält nach dem Emulgieren mehr oder weniger Harnstoffbindungsgruppen, und zwar je

nach der Zahl von Isocyanatgruppen, die eine Reaktion mit Wasser eingehen.

Die für die Erfindung geeigneten Polyurethanvorpolymerisate mit Isocyanatendgruppen werden durch Umsetzung von organischem Polyisocyanat in molarem Überschuß mit einem Polyol oder mehreren Polyolen hergestellt.

Die Poly(urethanharnstoff)verbindungen der Dispersionen der Erfindung bestehen aus mehreren Teilen. Urethan- und Harnstoffteile verbinden mehrwertige, im allgemeinen zweiwertige, vom Isocyanat herstammende Teile, vom Diol herstammende Teile und löslichmachende Teile in der Kette und einwertige Silylenteile. Vom Isocyanat herstammende Teile und vom Diol herstammende Teile sind die Reste, die von Polyisocyanaten und bzw. Diolen durch Eliminierung von Isocyanatgruppen und mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen herkommen. Wasserlöslichmachende ionische Verbindungen und Silylverbindungen ergeben löslichmachende Teile und Silylteile nach Eliminierung von mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen. Jeder Teil hat eine Größe von 25 bis 5000 Dalton. Das Molekül als Ganzes besteht so aus wiederkehrenden vom Isocyanat herstammenden Teilen und vom Diol herstammenden Teilen gemeinsam mit eingestreuten löslichmachenden Teilen, die durch Urethan- und Harnstoffteile voneinander getrennt sind. Die Einheit "Dalton" (D) wird als ein Zwölftel der Masse eines neutralen Kohlenstoff-12-Atoms (oder als ein Sechzenntel der Masse eines Sauerstoff-16-Atoms) definiert und

wird auch als die Atommasseneinheit (international) bezeichnet. Die Moleküle als Ganze haben im allgemeinen Endgruppen aus Silylteilen. Bis zu einem gewissen Ausmaß können natürlich zwei oder mehr Moleküle in wässriger Dispersion durch Siloxanbindungsgruppen verbunden sein.

Irgendein geeignetes organisches Polyisocyanat, entweder ein aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches oder aromatisches, kann entweder allein oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren davon, verwendet werden. Die aliphatischen Isocyanate ergeben im allgemeinen weichere Polymerisate und Überzüge mit besserer Lichtbeständigkeit, doch sind aromatische Verbindungen wirtschaftlicher. Von den Polyisocyanaten werden Diisocyanate zur Zeit bevorzugt. Zu geeigneten Polyisocyanaten gehören m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und andere Alkylendiisocyanate, 4,4',4"-Triphenylmethantriisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Polyphenylmethylenpolyisocyanate, die durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit bis zu etwa 4 aromatischen Ringen gebildet worden sind, Dianisidindiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bis(2-isocyanatoäthyl)fumarat, Bis(2-isocyanatoäthyl)-cyclonex-4-en-1,2-dicarboxylat, Bis(2-isocyanatoäthyl)carbonat und viele andere bekannte organische Polyisocyanate. Der vom Isocyanat herstammende Teil ist so ein mehrwertiger organischer Rest mit etwa 2 bis etwa 30 Kohlenstoff-

atomen, der frei von mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen oder mit Hydroxyl reaktionsfähigen Gruppen, wie z.B. OH, SH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}$  usw., ist.

Zur Herstellung der Polyurethanvorpolymerisate mit Isocyanatendgruppen gemäß der Erfindung kann eine Polyhydroxyverbindung oder ein Polyol oder können mehrere Polyhydroxyverbindungen oder Polyole für die Umsetzung mit dem organischen Polyisocyanat verwendet werden.

Zu Beispielen für Polyhydroxyverbindungen gehören die folgenden Klassen von Verbindungen:

- (a) Lactonpolyole und die Alkylenoxidaddukte davon,
- (b) Polyesterpolyole und die Alkylenoxidaddukte davon,
- (c) Polyoxyalkylenpolyole und Polyoxycycloalkylenpolyole und die Alkylenoxidaddukte davon,
- (d) Polytetramethylenglykole.

Der Ausdruck "Diol" erfaßt auch Gemische von Diolen sowie Gemische, die Triol- oder Tetrolmengen enthalten, die zur Schaffung eines geringen Vernetzungsgrads ohne übermäßige Beeinflussung der Eigenschaften des Endprodukts ausreichen. Ein Vernetzungsgrad nicht über etwa einer Vernetzung je 3000 Dalton wird als geeignet angesehen.

Der Ausdruck "Alkylenoxid" erfaßt z.B. Äthylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, Isobutylenoxid, Epichlorhydrin und Gemische davon.

Lactonpolyole werden durch Umsetzung eines Lactons, wie z.B. epsilon-Caprolacton oder eines Gemischs von epsilon-Caprolacton und einem Alkylenoxid, mit einem polyfunktionellen Initiator, wie z.B. einem mehrwertigen Alkohol, hergestellt. Der Ausdruck "Lactonpolyole" erfaßt außerdem die verschiedenen "Copolymerisate", wie z.B. Lactoncopolyester, Lactonpolyester/Polycarbonate, Lactonpolyester/Polyäther und Lactonpolyester/Polyäther/-Polycarbonate.

Polyesterpolyole reichen von Flüssigkeiten bis zu nichtvernetzten festen Substanzen und werden durch Umsetzung von Polycarbonsäuren, den Anhydriden davon, den Estern davon oder den Halogeniden davon mit einem in einem stöchiometrischen Überschuß vorliegenden Polyol hergestellt, wie es bekannt ist.

Zu Polyoxyalkylenpolyolen gehören Alkylenoxidaddukte von z.B. Wasser, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethyloläthan oder Propan und Pentaerythrit.

Eine andere geeignete Klasse von Polyolen sind die Polyoxytetramethylenglykole, die durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt werden. Bevorzugte Dirole sind die Polyesterdirole und Polyoxyalkylendirole.

Ein geringer Vernetzungsgrad in dem Polyurethan-Polyharnstoff-"Rückgrat" des nach der Erfindung verwendeten Polymerisats verbessert die Zugfestigkeit und verringert das Kaltfließen,

während ein übermäßiger Vernetzungsgrad zu einem schlechten Fließvermögen und zu weniger erwünschter Filmbildung führt. Vorzugsweise sollte nicht mehr als eine Vernetzung von Polyol oder Polyisocyanat für je 3000 Dalton vorhanden sein.

Das Molekulargewicht der Diolkomponente ist ein wesentlicher Faktor für die Festlegung der endgültigen Eigenschaften des Polymerisats; im allgemeinen gilt, daß, je höher das Molekulargewicht ist, desto weicher das erhaltene Polymerisat ist. Der Ausdruck "Molekulargewicht" wird hier so benutzt, daß er sich auf das zahlenmäßig mittlere Molekulargewicht ( $\bar{M}_n$ ) bezieht. Diole mit einem so geringen Molekulargewicht von 200 und mit einem so hohen Molekulargewicht von 5000 ergeben geeignete Produkte, wobei Molekulargewichtsbereiche von 300 bis 3000 zur Zeit bevorzugt werden. Diole mit niedrigerem Molekulargewicht können zur Kettenverlängerung verwendet werden. Der vom Diol herstammende Teil ist demnach ein mehrwertiger organischer Rest mit etwa 2 bis 275 Kohlenstoffatomen, der frei von mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen oder mit Hydroxyl reaktionsfähigen Gruppen ist. Es ist von Bedeutung, daß das hergestellte Vorpolymerisat Isocyanatendgruppen hat, d.h., daß mehr als ein Isocyanatrest für jeden Hydroxylrest in dem enthaltenen Diol in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist. Isocyanat-zu-Hydroxyl-Verhältnisse von 1,05 bis 5 sind geeignet. Verhältnisse unter 1,5 neigen dazu, Polymerisate zu ergeben, die weicher als erwünscht sind, eine geringe Adhäsion zu den Substraten zeigen und schwächere Filme bilden. Verhältnisse über etwa 4 führen zu

einem hohen Polyharnstoffgehalt in dem Molekül, wenn das Material in einer nachfolgenden Stufe emulgiert wird, und die Endprodukte neigen dazu, hart und steif zu sein. Diole mit höheren Äquivalentgewichten können in höheren Gewichtsverhältnissen von Isocyanat zu Hydroxyl angewendet werden. Obwohl brauchbare Polymerisatdispersionen innerhalb eines breiten Bereichs von Harnstoff/Urethan-Bindungsgruppenverhältnissen erhalten werden, einschließlich eines Polymerisats mit nur unwesentlichem Harnstoffgehalt, enthalten zur Zeit bevorzugte Polymerisate sowohl Harnstoff- als auch Urethanbindungsgruppen in einem Harnstoff/Urethan-Verhältnis von 0,25 bis 2.

Vorpolymerisate mit Silylendgruppen, gebildet durch Umsetzung von Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen mit einer kleineren Menge mit Isocyanat reaktionsfähiger löslichmachender Verbindung und Silylverbindung, dann kettenverlängert mit mindestens einer stöchiometrischen Menge eines Diols allein oder in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels zur Regelung der Viskosität, können leicht in Wasser unter Bildung stabiler filmbildender Dispersionen dispergiert werden. Solche Dispersionen sind gut geeignete Imprägniermittel für Leder oder Papier, wobei die Oberflächen vorteilhafterweise anschließend mit einer Deckschicht aus einem Latex aus Polyurethanpolyharnstoff mit endständigen Silylgruppen beschichtet werden.

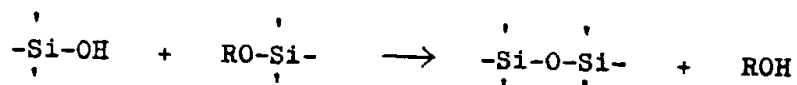
Silanverbindungen, die drei hydrolysierbare Gruppen an dem Silicium (als  $X_3Si-$ ) und eine organische Gruppe mit einem mit Isocyanat reaktionsfähigen Rest enthalten, sind zur Bildung der

Endgruppen am besten geeignet. Wie oben herausgestellt worden ist, können irgendwelche hydrolysierbaren Gruppen, wie z.B. Wasserstoff, Alkoxy, Acyloxy, Halogen, Amino und dergl., die als "X" bezeichnet werden, benutzt werden. Diese und das Produkt der Hydrolyse davon, d.h. Hydroxy, werden als "Y"-Gruppen bezeichnet. Der aus den halogenhaltigen Silanen freigesetzte Halogenwasserstoff kann nachteilig sein, wenn Cellulosesubstrate verwendet werden, und Amino enthaltende Silazine sind relativ instabil und schwer zu handhaben. Die Alkoxygruppe ist die am meisten bevorzugte hydrolysierbare Gruppe, und besonders bevorzugte Verbindungen sind solche mit der Struktur  $(RO)_3SiR'Z$ , worin  $(RO)_3SiR'$  ein Silylteil ist, R ein niedrigerer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein niedrigerer Acylrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 oder 3, d.h. Acetyl oder Propionyl, ist, R' eine zweiwertige organische Bindungsgruppe mit 2 bis 20 (vorzugsweise 3 bis 10) Kohlenstoffatomen ist, gewählt aus einem zweiwertigen Hydrocarbylrest, der frei von olefinischer Doppelbindung und frei von mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen ist, einem zweiwertigen Polyoxyalkylen-, Mono- oder Polyoxaalkylenrest, der nicht mehr als einen Ätheroxasauerstoff auf zwei Kohlenstoffatome enthält, oder einem zweiwertigen Hydrocarbylaminorest, Z eine mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppe, wie z.B.  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NHR$ ,  $-NH_2$  und  $-N(C_2H_4OH)_2$  ist. Zu typischen zweiwertigen Alkylenresten gehören  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2-$ . Genügend Silan muß vorhanden sein, um den gewünschten Grad von Wasserfestigkeit

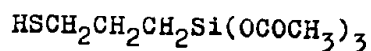
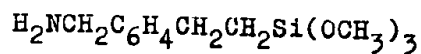
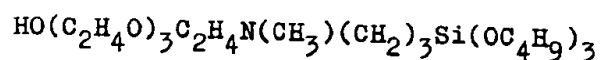
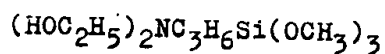
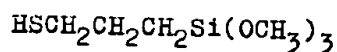
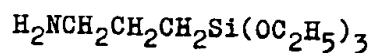


und Filmeigenschaften zu ergeben. Im allgemeinen wird ein solcher Grad mit Polymerisaten erzielt, die durchschnittlich nicht mehr als 2 Siliciumatome (oder Silylendgruppen) je 1000 Dalton und nicht weniger als 2 Siliciumatome je 125 000 Dalton enthalten. Der bevorzugte Bereich ist 2 Siliciumatome (oder Silylgruppen) je 1500 bis 100 000 Dalton.

Die Silylendgruppen machen die Polymerisate durch gemeinsame Umsetzung unter Bildung von Siloxanbindungsgruppen härtbar, wie z.B.



Zu typischen mit Isocyanat reaktionsfähigen Silanen gehören:

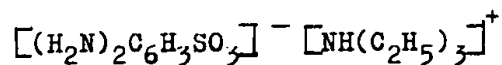
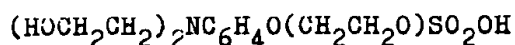
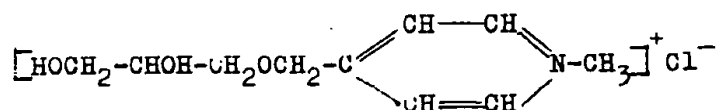
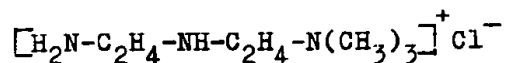
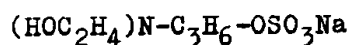
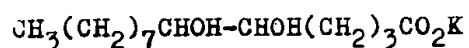
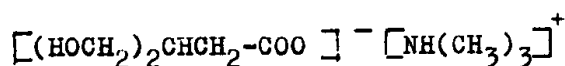
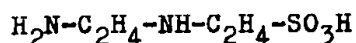


Löslichmachende Verbindungen enthalten zwei Gruppen, die mit Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, die durch einen organischen Rest miteinander und mit einer wasserlöslichmachenden ionischen Gruppe verbunden sind. Ein geeignetes Material wird durch die Formel  $(\text{HB})_2\text{R}^{\text{A}}$  dargestellt, worin  $\text{R}^{\text{A}}$  ein löslichmachender Teil ist, B O, S, NH, NR darstellt,

R" eine dreiwertige organische Bindungsgruppe mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, die tertiäre Stickstoff- oder Äthersauerstoffatome enthalten kann und frei von Gruppen ist, die mit Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten und vorzugsweise frei von olefinischer Doppelbindung ist, A eine wasserlöslichmachende ionische Gruppe ist, wie z.B.  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{PO}(\text{OM})_2$ ,  $-\text{NR}_2\text{HX}$ ,  $-\text{NR}_3\text{X}$ , worin M H oder ein Äquivalent eines einwertigen oder zweiwertigen löslichen Kations, wie Natrium, Kalium, Calcium,  $\text{NR}_3\text{H}^+$ , ist und R niedrigeres Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Die Gruppe  $-\text{NR}_3\text{X}$  stellt einen quarternären Ammoniumsubstituenten dar, der ein Salz einer wasserlöslichen Säure ist, z.B. Trimethylammoniumchlorid, Pyridiniumsulfat usw., oder einen Ammoniumsubstituenten und die Gruppe  $-\text{NR}_2\text{HX}$  dar, welche ein Salz einer wasserlöslichen Säure ist, wie z.B. Dimethylammoniumacetat oder -propionat. Ein typisches geeignetes löslichmachendes Molekül ist alpha, alpha-bis(hydroxymethyl)propionsaures Ammoniumsalz. Die wasserlöslichen thermolabilen Salze von flüchtigen Kationen, wie z.B. Ammoniumcarboxylate, werden bevorzugt, weil sie sich beim Erwärmen zersetzen können und saure und basische Komponenten ergeben, die die Härtungsgeschwindigkeit der Überzüge aus Polyurethan mit Silanolendgruppen beschleunigen können. Der gebildete Anteil von löslichmachender Gruppe sollte zum Selbstemulgieren des Materials ausreichen. D.H., es sollte etwa eine löslichmachende Gruppe in dem Polymerisat für je 800 bis 20 000 Dalton oder für jeweils 2 Silylgruppen vorhanden sein. Bei höheren Konzentrationen von löslichmachenden Gruppen, d.h. bei einer oder mehr je

1000 Dalton, neigen die Polymerisate zur Wasserempfindlichkeit und können sogar vor dem Härten wasserlöslich sein. Polymerisate, in denen im Durchschnitt eine oder weniger löslichmachende Gruppe je 20 000 Dalton vorhanden ist, können gegebenenfalls schwer emulgieren.

Zu Beispielen für löslichmachende Verbindungen gehören:



Die kettenverlängerten Poly(urethanharnstoff)polymerisate mit Silylendgruppen härten durch Hydrolyse der Silylgruppe und Bildung von Siloxanbindungsgruppen. Diese Umsetzung beginnt, sobald das Polymerisat Wasser ausgesetzt wird, schreitet aber im allgemeinen bei Raumtemperatur und innerhalb eines pH-Bereichs

von etwa 6,5 bis 9 langsam voran. Die Umsetzung verläuft schneller nach dem Trocknen und wird durch saure oder basische Katalysatoren erheblich beschleunigt. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, Gegenstände, die mit Dispersionen der Erfindung überzogen sind, oder aus den Dispersionen der Erfindung abgeschiedene Filme bei Temperaturen von 75 bis 200°C für eine Zeitdauer von etwa 5 bis 60 Sekunden zu härten. Das Härten führt zur Bildung von Siloxanvernetzungen. Diese Vernetzungen sind von den Vernetzungen zu unterscheiden, die in geringer Konzentration durch Verwendung von Triolen, Triisocyanaten, Tetrolen und anderen hoch funktionellen Reaktionsteilnehmern bei der Herstellung des Vorpolymerisats gebildet werden. Die letzteren Vernetzungen, die hier manchmal als vom Vorpolymerisat herstammende Vernetzungen bezeichnet werden, stellen Vernetzungstypen dar, die vor dem Härten vorhanden sind.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen noch weiter erläutert.

#### Beispiel 1

In einen 2-Liter-Glaskolben, der mit Einrichtungen zum Erwärmen, Kühlen, Bewegen und Abdampfen im Vakuum ausgestattet ist, werden 1350 Teile (2,75 Äquivalente) Polyoxypropylendiol (mittleres Molekulargewicht 490) und 34 Teile (0,25 Äquivalente) Polyoxypropylentriol (mittleres Molekulargewicht 137) eingetragen. Die Lösung wird unter einem verminderten Druck von 2 Torr bei 130-140°C unter Rühren für 30 Minuten erwärmt, um das System

zu trocknen. Die Lösung wird dann auf 40°C abgekühlt, und 471 Teile (5,4 Äquivalente) Toluoldiisocyanat (ein Gemisch von 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat im Verhältnis von 80:20) werden zugegeben. Die Temperatur der Lösung erhöht sich auf 65-70°C und wird in diesem Bereich für 2 Stunden gehalten. Zu dem Reaktionsgemisch werden 0,3 g einer 25%igen Lösung von Zinn-II-octoat in Dioctylphthalat gegeben, und das Rühren wird fortgesetzt, wobei die Temperatur bei 65-70°C für weitere 3 Stunden gehalten wird. Die Lösung wird auf 60-65°C abgekühlt und mit 200 g Methyläthylketon verdünnt, um die Viskosität zu verringern. Die erhaltene Lösung enthält etwa 90 Gew.-% von dem als Zwischenprodukt auftretenden Vorpolymerisat mit einer vom Vorpolymerisat herstammenden Vernetzung je 23000 Dalton für die nachfolgende Umsetzung.

Eine Lösung von mit Isocyanat reaktionsfähigem wasserlöslichem Salz wird durch Lösen von 170 Teilen Triäthylaminsalz von alpha,alpha-Bis(hydroxymethyl)propionsäure in 50 Teilen Methyläthylketon hergestellt.

Zu 275 Teilen der Lösung des als Zwischenprodukt erhaltenen Vorpolymerisats in einem 1-Liter-Glaskolben unter einer Stickstoffatmosphäre werden unter starkem Rühren 5 Teile von einem mit Isocyanat reaktionsfähigen Trialkoxysilan, Triäthoxysilylpropylamin,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (0,025 Äquivalente NH), und dann 25 Teile der oben beschriebenen Triäthylaminsalzlösung, die 0,08 Mol Carbonsäure enthält, gegeben. Das Rühren wird für 2 Minuten fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch enthält etwa 270

Teile von linearen Polyurethanvorpolymerisaten, wobei alle oder die meisten Moleküle davon Isocyanatendgruppen enthalten, einige Trialkoxysilylendgruppen enthalten und einige löslich-machende ionische Seitengruppen enthalten. Das Reaktionsgemisch wird in 500 g Wasser mit einer Temperatur in dem Bereich von 20-65°C mit einem mechanischen Homogenisator hoher Scherkraft zu einem stabilen Latex (A bezeichnet) dispergiert, der emulgierten Poly(urethanharnstoff) mit Silylendgruppen und mit etwa einer Carboxylgruppe je 3300 Dalton, etwa einer vom Vorpolymerisat herstammenden Vernetzung je 8000 Dalton und mit einem Silylgruppenpaar je 23000 Dalton enthält. Ein Vergleichslatex (B bezeichnet) wird wie vorstehend hergestellt mit der Ausnahme jedoch, daß das Trialkoxysilan weggelassen wird, d.h., daß das Polymerisat keine hydrolysierbaren Silylendgruppen enthält.

Beide Latices werden bei Raumtemperatur für 24 Stunden stehen gelassen, durch ein Filtertuch filtriert und bewertet. Jeder Latex wird als Schicht mit einer Dicke von 0,0075 mm (naß) auf Glasplatten aufgetragen und für 15-20 Minuten bei 95°C getrocknet. Wassertropfen, die auf den Film aus dem Latex A, dem Polyurethan mit Silanolendgruppen, aufgebracht werden, führen zu keinen wahrnehmbaren Änderungen bei Raumtemperatur; Wassertropfen auf der Oberfläche des Films aus dem Latex B ergeben schnell Flecke und führen zu einem Verlust der Unversehrtheit des Films, was durch ein Durchdringen durch den Film und ein Verdrängen des Films von dem Substrat angezeigt wird.

Beispiel 2

Eine Laticesserie wird hergestellt, um den Einfluß von wechselndem Silangehalt zu ermitteln. Latices werden nach dem Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß das Polyol ein Polyoxypropylen-diol mit einem Hydroxyläquivalengewicht von 384 ( $\bar{M}_n=768$ ) ist.

Ein Vorpolymerisat wird als 91%ige Lösung in Methyläthylketon aus 1536 Teilen (4,0 Äquivalenten) Diol und 696 Teilen (8,0 Äquivalenten) 2,4-Toluoldiisocyanat hergestellt. Zu 220 Teilen der Lösung (200 Gewichtsteilen Vorpolymerisat) werden die betreffenden Mengen 3-Triäthoxysilylpropylamin, wie in der Tabelle I für die Produkte C, D und E angegeben ist, zugegeben. Nach 30minütigem Rühren bei 30°C werden 22 Teile von der Salzlösung des Beispiels 1 (17 Teile Salz) bei jedem Versuch zugegeben und wird die Lösung bei 30°C schnell für 10 Minuten weiter gerührt. Jedes Gemisch wird dann unter Bildung eines stabilen Latex, bezeichnet als C, D und E, in Wasser dispergiert.

Tabelle I

	C	D	E
g Silan	30	20	1
D/ionische Gruppe (a)	3000	3000	3000
D/ Si x 2 (b)	3200	4800	96000
Wasser, g	500	500	400
pH	8,5	8,3	7,5
Koagulation	stark	mäßig	keine
Wasserfestigkeit	ausgezeichnet	ausgezeichnet	gut

(a) Dalton je wasserlöslichmachende Gruppe, unter Vernach-

lässigung sehr kleiner Gewichtsänderungen beim Emulgieren.

609828/0884

(b) Das Zweifache des Dalton-Werts je Siliciumatom, unter Vernachlässigung sehr kleiner Gewichtsänderungen beim Emulgieren.

Alle drei Zubereitungen bilden stabile Latices niedriger Viskosität und mit feiner Teilchengröße, die klare, acetonbeständige Filme ergeben.

Der Latex C ergibt eine große Menge Vorkoagulum, eine gummiartige Masse, die leicht von dem übrigen Latex abgetrennt werden kann. Die Ausbeute von festen Latexteilchen ist gering, jedoch ist der erhaltene Film hochgradig wasserfest. Der Latex D zeigt ein sehr geringes Vorkoagulum, die Ausbeute von festen Latexteilchen ist gut, und der erhaltene Film ist hochgradig wasserfest. Der Latex E zeigt kein Vorkoagulum, ergibt eine ausgezeichnete Ausbeute und liefert einen Film mit guter Wasserfestigkeit, obwohl dieser den Filmen aus C und D unterlegen ist.

Wenn ein wasserlösliches kationisches, anionisches oder nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel, das frei von mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen ist, dem obigen silanhaltigen Vorpolymerisat anstelle des reaktionsfähigen Salzes zugegeben wird, führt das Verrühren des erhaltenen Gemischs mit Wasser zu einer unerwünschten Menge Vorkoagulum und sind die aus dem erhaltenen Latex gebildeten Filme brauchbar, aber denen aus dem "selbst-emulgierten" Latex unterlegen. In ähnlicher Weise führt die Zugabe des silanhaltigen Vorpolymerisats zu einer wässrigen Lösung eines grenzflächenaktiven Mittels zu einer schlechten Latexausbeute, und bildet dieser Latex Filme, die hinsichtlich



der Wasserfestigkeit denen aus C, D oder E unterlegen sind.

### Beispiel 3

Zwei kationische Latices werden aus dem Vorpolymerisat des Beispiels 2 mit Methyldiäthanolaminacetat als das mit Isocyanat reaktionsfähige wasserlöslichmachende Salz hergestellt.

	F	G
Vorpolymerisat (als 91%ige Lösung)	200	200
Methyläthylketon		15
Methyldiäthanolamin	4	8
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4	4
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	12	12
wasser	500	400

Der Latex F wird durch langsame Zugabe des Methyldiäthanolamins zu dem Vorpolymerisat unter Rühren bei 70°C hergestellt. Nach einer Stunde wird das Silan zugegeben und es wird weiter für 10 Minuten vermischt. Das Gemisch wird auf 35°C abgekühlt und in einer Lösung von Essigsäure und Wasser unter Bildung eines stabilen Latex, aber mit sehr starkem Vorkoagulum, dispergiert. Der Latex D wird zunächst durch Einmischen des Silans in das Vorpolymerisat für 30 Minuten bei 30°C und dann Zugabe einer Lösung von Methyldiäthanolamin und Essigsäure in Methyläthylketon zu dem Gemisch, Mischen für 10 Minuten und dann Dispergieren des Gemischs in Wasser hergestellt. Ein stabiler Latex mit geringfügigem Vorkoagulum wird gebildet. Das Latex F-Polymerisat hat ein mittleres Vorpolymerisatgewicht von 6200 Dalton

je ionische Gruppe und durchschnittlich <sup>von</sup> 23000 Dalton je Paar Silylendgruppen, der Latex G hat ein mittleres Gewicht von 3000 Dalton je ionische Gruppe und 23000 Dalton je Silanpaar.

Beide Latices sind von niedriger Viskosität und haben eine relativ große Teilchengröße. Sie bilden relativ zähe Filme, die ausgezeichnete Wasserfestigkeit und gute Acetonresistenz zeigen. Die Latices verbessern die Zugfestigkeit, Berstfestigkeit und Wasserfestigkeit von Papier, wenn sie mit einer Konzentration von etwa 1 Gew.-% fester Latexteilchen, bezogen auf das Pulpengewicht, zu dem Holländer eines papierbildenden Systems zugegeben werden.

#### Beispiel 4

Der Effekt des Polyolmolekulargewichts wird anhand der Versuchsproben H, I und J gezeigt. Das Polyol ist ein Polyoxypropylen-diol mit einem zahlenmäßig durchschnittlichen Molekulargewicht ( $\bar{M}_n$ ), wie angegeben ist, das Isocyanat ist 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat in einem Verhältnis von 80:20 und wird in einem Äquivalenzverhältnis zum Diol, wie angegeben ist, eingesetzt, das reaktionsfähige lösliche Salz und das Alkoxysilan sind die in dem Beispiel 2 verwendeten Verbindungen, und das Verfahren ist im wesentlichen das des Beispiels 2.

Tabelle II

	H	I	J
Polyol $\bar{M}_n$	4000	4000	4000
Isocyanat	2	3	2
D/ionische Gruppe	12000	5900	6100
D/2 Si	21000	23000	23000
Latexausbeute, %	40	50	90

609828/0884

Die aus H und I gebildeten Filme sind weich und klebrich und z.B. für eine zur Schichtstoffherstellung geeignete Schicht geeignet, die zwei Glasplatten oder Kunststoff an Glas bindet. Überzüge aus J sind nicht klebrig, stark wirksam gegenüber Wasser und Aceton und stellen ausgezeichnete Imprägnierungsmittel zur Verbesserung der Dimensionskonstanz von nichtgewebten Bahnen bzw. Vorratsvliesen dar.

#### Beispiel 5

Nach dem Verfahren des Beispiels 2 wird eine wässrige Polymerisatdispersion (K genannt) aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Propoxypropylendiol, $\bar{M}_n = 700$	875
Polyoxypropylentriol, $\bar{M}_n = 410$	68,5
80:20 2,4- : 2,6-Toluoldiisocyanat	522
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	29,3
$CH_3C(CH_2OH)_2CO\overset{H}{\underset{2}{N}}(C_2H_5)_3$	73,3
Wasser	3000

Das erhaltene dispergierte Polymerisat enthält im Durchschnitt eine löslichmachende Carboxysalzgruppe je 2800 Dalton, 2 Silylendgruppen je 23000 Dalton und eine Vernetzung je 9200 Dalton. Ein Film wird aus 25 ml der Dispersion gegossen, in einer Polypropylenpetrischale mit einem Durchmesser von 150 mm angeordnet, getrocknet und im Ofen bei 105°C gehärtet. Der klare Film hat die folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit	320 kg/cm <sup>2</sup>
Zugmodul, 100 %	87 kg/cm <sup>2</sup>
609828/0884	

Reißfestigkeit	45 kg/cm
Bruchdehnung	420 %

Der Film zeigt eine überraschende Resistenz gegenüber einem Vergilben beim Altern.

Dispersionen aus dieses Polymerisat enthaltenden Formulierungen sind als Decküberzüge oder als Überdrucklack für bedruckte Blätter oder Schilder bzw. Etiketts geeignet und ergeben ein klares, farbloses, abnutzungsbeständiges, wasserbeständiges überzogenes Papier.

Schwereres Papier oder Fabrikpapiermaterial, wie z.B. Tapeten, können beschichtet und nach dem Härten geprägt werden, um eine schmutz feste abwaschbare Oberfläche zu erzielen.

Die Dispersion ist besonders für eine Formulierung als Deck- bzw. Schutzschicht zum Nachbearbeiten bzw. Appretieren von Bekleidung und Schuhleder geeignet, auf die bzw. das die Formulierung nach einer der üblichen Wisch-, Bürsten-, Sprüh-, Walzen- und Tauchmethoden aufgebracht und dann getrocknet und bei 65 bis 100°C für 30 Sekunden bis 2 Minuten gehärtet werden kann, wobei die höheren Härtungstemperaturen kürzere Härtungszeitspannen erfordern.

Nichtgewebte Gespinste zum Staubwischen und Polieren können mit den Dispersionen des Polymerisats behandelt werden.

Die Dispersionen können zum Beschichten wiederverwendbarer Glasflaschen benutzt werden, wobei der erhaltene Film dazu beiträgt,

die Flasche während des Säuberns, Füllens und Transports zu schützen und im Falle des Zerbrechens das Zersplittern auf ein kleinstmaß zu beschränken.

Die Dispersion kann bei Zugabe zu einem Bodenpoliermittel auf Harzbasis eine verbesserte abriebfeste Politur ergeben.

#### Beispiel 6

Eine wässrige Polymerisatdispersion wird nach dem Verfahren des Beispiels 2 hergestellt, indem ein Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen zubereitet wird, das dann in Wasser dispergiert wird, und zwar unter Verwendung der folgenden Bestandteile:

Polyoxypropylendiol ( $\bar{M}_n = 1250$ )	623
80:70 2,4- : 2,6-Toluoldiisocyanat	174
2-Butanon	80
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	16
$CH_3C(CH_2OH)_2CO_2H \cdot N(C_2H_5)_3$	40
Wasser	1600

Die erhaltene Dispersion enthält lineares Polymerisat in anionischer Dispersion mit durchschnittlich einer Carboxylgruppe je 2800 Dalton und einem Paar Silylendgruppen je 11000 Dalton. Die Dispersion ist zum Imprägnieren poröser Substrate, wie z.B. von Papier, nichtgewebten Gespinsten, Glasfaserstoff, Leder, Holz und Keramik- oder Steingutgegenständen, geeignet. Behandelte faserige Gegenstände haben eine verbesserte Wasserfestigkeit und eine verminderte Tendenz zum Ausfasern, während sie gleichzeitig einen weichen Griff beibehalten. Behandelte

Substrate können gefärbt, mit Farbe bestrichen, bedruckt und geprägt werden.

Das obige Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen hat eine niedrige Viskosität vor dem Kettenverlängern durch Wasser und ergibt daher eine ausgezeichnete Dispersion mit kleinen Teilchen, die besonders zum Imprägnieren von Leder geeignet ist. Die Dispersion, L, wird mit 10 % (ihres Gesamtgewichts) Butoxyäthoxyäthanol und 4 % Natriumdodecylsuccinat (zur Verbesserung des Eindringens) vermischt, mit Wasser bis zu 10 % Polymerisatfestsubstanz verdünnt und mit einem Gewicht von etwa 0,003 g/cm<sup>2</sup> Polymerisatfestsubstanzen auf genarbttes Rindleder aufgetragen. Das appretierte Leder ist beim wiederholten Biegen bei Raumtemperatur oder darunter rißbeständig sowie abriebfest im Vergleich zu einer handelsüblichen Appretur.

Ein Breiteile-Lederbehandlungssystem wird folgendermaßen zubereitet:

Teil (1)-Imprägnierungsüberzug

Dispersion L (30 % Festsubstanzen)	50
Natriumdodecylsuccinat (1 % Festsubstanzen)	150
Butoxyäthoxyäthanol	5

Teil (2) - Farbüberzug (Schwarz)

Dispersion A (30 % Festsubstanzen)	100,0
wässrige Kohlenstoffdispersion (12 % Festsubstanzen)	62,5
+Poly(äthylacrylatcoacrylsäure)-Dispersion (30 % Festsubstanzen)	0,5
Butoxyäthoxyäthanol	1,5
Wasser	100,0

609828/0884

Teil (3) - Decküberzug

Dispersion L (30 % Festsubstanzen)	50
Butoxyäthoxyäthanol	0,5
Wasser	100,0

+ Poly(ethylacrylate-co-acrylic acid) Dispersion "Acrysol 60",  
Rohm and Haas Company

Ein als Schuhoberleder geeignetes Stück aus chromgegerbtem, genarbttem Rindleder wird mit Teil (1) imprägniert, so daß etwa  $0,003 \text{ g/cm}^2$  Polymerisatfestsubstanzen vorhanden sind, und bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet. Das imprägnierte Lederstück wird dann zweimal mit Teil (2) besprüht (etwa  $0,002 \text{ g/cm}^2$ /Überzug) und nach jedem Auftragen des Überzugs getrocknet. Schließlich wird das Lederstück mit einem Muster bei  $95^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $2100 \text{ kg/cm}^2$  für 10 Sekunden geprägt, mit dem Teil (3) unter Bildung eines Überzugs von etwa  $0,002 \text{ g/cm}^2$  besprüht, bei  $70^\circ\text{C}$  für 10 Minuten getrocknet und bei  $95^\circ\text{C}$  für eine Minute gehärtet.

#### Beispiel 7

Eine wäßrige Polymerisatdispersion wird aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Polyesterdiol	822
80:20 2,4- : 2,6-Toluoldiisocyanat	348
2-Butanon	117
Wasser	2300

Das Polyesterdiol (als Polycaprolacton D-520 mit einem zahlenmäßig mittleren Molekulargewicht von 820 von Union Carbide

Chemicals erhältlich) wird geschmolzen und in einen mit Rührer, Rückflußkühler und Mittel zum Erwärmen und Kühlen ausgestatteten Glaskolben eingetragen. Der Druck wird auf etwa 5 Torr bei 130-140°C reduziert und für 30 Minuten eingehalten, um aus dem Polyesterdiol gegebenenfalls vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen. Die Flüssigkeit wird dann auf 55°C abgekühlt, und das Diisocyanat wird langsam eingetragen. Es wird periodisch gekühlt, um die Temperatur während der Zugabe des Diisocyanats bei etwa 75°C zu halten. Die Temperatur wird für etwa 2 Stunden unter Rühren bei 75°C gehalten. Zinn-II-octoat (0,3 g, 25%ige Lösung in Dioctylphthalat) wird zugegeben, und es wird weiter für 3 Stunden bei 75°C gerührt. Methyläthylketon wird zur Verringerung der Viskosität zugegeben. Es wird eine 91%ige Lösung von dem Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen erhalten. Diese Lösung wird wie in dem Beispiel 2 weiterbearbeitet, und zwar wie in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist, worin die Anteile Gewichtsteile sind.

	M	N	O	P
Vorpolymerisat	200	200	200	200
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4	-	4	4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}'\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	17	17	51	3,7
2-Butanon	5	5	15	1
Wasser	400	400	800	400
Dalton/ionische Gruppe	2770	2770	920	13800
Dalton/2 Silylgruppen	22000	-	22000	22000
Qualität der Dispersion	gut	gut	klar	gut starke Koagulation



Filme können auf Glas aus den Dispersionen M und N vergossen werden. Der Film aus M hat eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit. Die Eigenschaften der Filme aus M und N werden nachfolgend tabellenförmig angegeben:

	M	N
Zugfestigkeit, $\text{kg/cm}^2$	424	319
100 %-Modul, $\text{kg/cm}^2$	58	25
Reißfestigkeit, $\text{kg/cm}$	36	34
Bruchdehnung, %	590	590

Das silanfreie Polymerisat, N, ergibt einen Film, der, nachdem er 20 Minuten lang wasser ausgesetzt worden ist, auseinanderbricht. Der Film aus P ist relativ spröde und unklar und hat eine geringe Wasserfestigkeit, was auf eine große Teilchengröße der Dispersion schließen läßt. Die Dispersion O mit dem höchsten Gehalt an wasserlöslichmachender Gruppe ist fast transparent. Beim elektrolytischen Abscheiden der Dispersion aus O auf Eisen- oder korrosionsfesten Stahlanodenstreifen wird ein klarer farbloser harter abriebfester Schutzfilm nach dem Härten für 5 Minuten bei  $200^\circ\text{C}$  erhalten. Im Gegensatz dazu ist ein auf Glas vergossener Film aus der gleichen Dispersion weich und erfordert ein ausgiebiges Trocknen um die Klebrigkeit zu vermindern.

Patentansprüche

1. wäßrige Dispersion von Poly(urethanharnstoff), dadurch gekennzeichnet, daß der Poly(urethanharnstoff) ein Poly(urethanharnstoff)-"Rückgrat" hat, das eingestreut gebundene wasserlöslichmachende ionische Seitengruppen an dem "Rückgrat" und miteinander reaktionsfähige Silylendgruppen enthält.
2. wäßrige Dispersion aus härtbarem Poly(urethanharnstoff), dadurch gekennzeichnet, daß der Poly(urethanharnstoff) ein Poly(urethanharnstoff)-"Rückgrat" hat, das eingestreut gebundene löslichmachende ionische Seitenteile an dem "Rückgrat" und miteinander reaktionsfähige Silylenteile enthält, die löslichmachenden Teile in einem Anteil von etwa 1 je 800 bis 20000 Dalton vorhanden sind und die Silylgruppe der Silylteile die allgemeine Formel  $Y_3Si$  hat, worin Y eine labile Gruppe ist, und die Silylteile in einem Anteil von etwa 2 je 1000 bis 125000 Dalton vorhanden sind, und das nicht mehr als eine vom

609828/0884

und gebundene ionische Gruppen enthaltendem Poly(urethanharnstoff).

7. Kombination nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Substrat Leder ist.

8. Kombination nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Substrat Stoff ist.

9. Kombination nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Substrat Papier ist.

10. Verfahren zur Erhöhung des Öl- und Wasserabweisungsvermögens eines porösen Substrats unter Auftragen einer wäßrigen Dispersion von Poly(urethanharnstoff) enthaltenden Materials auf das Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß der Poly(urethanharnstoff) ein Poly(urethanharnstoff)-"Rückgrat" hat, das eingestreut gebundene wasserlöslichmachende ionische Seitengruppen an dem "Rückgrat" und miteinander reaktionsfähige Silylendgruppen enthält.

Dr.Ve./La.

609828/0884

Vorpolymerisat herstammende Vernetzung je 3000 Dalton in dem härtbaren Poly(urethanharnstoff) vorhanden ist.

5. wäßrige Dispersion von härtbarem Poly(urethanharnstoff) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silylgruppe  $(QO)_3Si-$  ist, worin Q H oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Poly(urethanharnstoff), dadurch gekennzeichnet, daß man

- (1) polymeres Polyol mit stöchiometrisch überschüssigem Polyisocyanat zu einem Vorpolymerisat mit Isocyanatendgruppen umsetzt,
- (2) das Vorpolymerisat mit geringeren als stöchiometrischen Anteilen von mit Isocyanat reaktionsfähiger  $X_3Si$ -Verbindung und wasserlöslichmachender ionischer Verbindung, worin X H, Alkoxy, Acyloxy, Halogen oder Amino ist, zu einem isocyanathaltigen Vorpolymerisat umsetzt und dann
- (3) das isocyanathaltige Vorpolymerisat mit Wasser unter Bewegen unter Bildung einer stabilen Dispersion von Poly(urethanharnstoff) mit Silylendgruppen vermischt.

5. Mindestens teilweise siloxanvernetzter selbsttragender Film aus Poly(urethanharnstoff), der eingestreut gebundene wasserlöslichmachende Seitengruppen an dem "Rückgrat" von dem Poly(urethanharnstoff) enthält.

6. Kombination aus porösem Substrat und einem darauf befindlichen Überzug aus mindestens teilweise siloxanvernetztem